

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-224514

(43)Date of publication of application : 13.08.2002

---

(51)Int.Cl. B01D 39/14  
B01D 53/86  
B01J 23/28  
B01J 35/04

---

(21)Application number : 2001-025987

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.2001

(72)Inventor : HISAGAI JUNICHIRO  
MIYOSHI KATSUNORI  
MASAKI NOBUYUKI  
SUGISHIMA NOBORU

---

(54) CATALYST FILTER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst filter capable of further efficiently removing a very small amount of a harmful substance such as dioxins or the like and dust containing the same by a compact structure.

SOLUTION: The catalyst filter is adapted so as to remove dust in exhaust gas and formed from a catalytically active component for treating exhaust gas.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1]A catalyst filter currently forming of a catalytic activity ingredient which is a filter for performing dust removing of exhaust gas, and processes exhaust gas.

[Claim 2]The catalyst filter according to claim 1 currently formed of a catalytic activity ingredient as a catalyst for organic halogenated compound removal.

[Claim 3]The catalyst filter according to claim 1 or 2 which is a wall flow type.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the catalyst filter from which minute amount toxic substances, such as dioxins contained in exhaust gas or dust, can be removed efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art]The catalyst part solution and the absorption process are used for processing of toxic substances, such as an incinerator, a boiler, a diesel power plant, a gas engine, carbon monoxide discharged from various industrial waste incinerators, a volatile organic compound (VOC), dioxins, and nitrogen oxides, now. A catalyst part solution is one of the art most effective in flue gas treatment, and can carry out decomposition removal of the gaseous toxic substance efficiently. Dust is also contained in exhaust gas and it is removed using dust collection devices, such as an electrostatic precipitator, a cyclone, a ceramics filter, and a bag filter. That is, under the present circumstances, processing of exhaust gas is performed by the system which combined the catalytic reaction apparatus and the dust collection device. For example, when processing the exhaust gas containing dioxins, there are also what exists by a solid state in part depending on conditions in addition to gaseous dioxins, and a thing adhering to dust in exhaust gas, and decomposition removal of these cannot be carried out with a catalyst. Therefore, under the present circumstances, processing is performed combining the catalytic reaction apparatus and the dust collection device.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, using a dust collection device and a catalytic reaction apparatus has the fault that a device becomes large-scale. Therefore, the technical problem of this invention is a compact device, and there is in providing minute amount toxic substances, such as dioxins, and the catalyst filter from which dust containing these can be removed still more efficiently.

[0004]

[Means for Solving the Problem]In order to solve an aforementioned problem, a catalyst filter of this invention is formed of a catalytic activity ingredient which is a filter for performing dust removing of exhaust gas, and processes exhaust gas.

[0005]

[Embodiment of the Invention]The catalyst filter of this invention is formed of the catalytic activity ingredient which is a filter for performing dust removing of exhaust gas, and processes exhaust gas. Here, [ "the filter is formed of the catalytic activity ingredient", and ] The case where the portion which functions as a filter, and the portion which functions as a catalyst exist separately like [ when the catalyst is supported by the filter ] is not pointed out, but the filter itself is formed of the catalytic activity ingredient, and the case where the portion which functions as a filter functions also as a catalyst simultaneously is said. Of course, it is not the mind which eliminates supporting a catalyst further to the catalyst filter of this invention.

[0006]If the presentation of the catalyst filter of this invention is a catalytic activity ingredient as a catalyst for flue gas treatment, there will be no restriction in particular. As for the catalyst filter of this invention, it is preferred to be formed of the catalytic activity ingredient as a catalyst for organic halogenated compound removal, and it is desirable to include two or more sorts of elements especially chosen from metal, such as V, W, Mo, Ti, Si, Pt, Pd, Mn, Cu, and Cr, or the oxide of those. Especially as shape of the catalyst filter of this invention, it is not limited, but honeycomb shape and which cylindrical filtration area are large, and shape with little

pressure loss is preferred. as the structure of the catalyst filter of this invention -- the both ends of a honeycomb type catalyst -- the shape of a hound's-tooth check -- \*\*\*\* suggestion -- \*\*\*\* -- a wall flow type thing is mentioned. As for the average pore size of a catalyst filter, it is preferred that it is 1-50 micrometers. When an average pore size is smaller than 1 micrometer, since pressure loss becomes high, and dust collection efficiency becomes low undesirably when larger than 50 micrometers, it is not desirable. Since the compressive strength of the passage direction of a catalyst filter can bear the pressure at the time of the pressure loss concerning a filter, or a back wash, it is desirable that it is more than 5 kgf/cm<sup>2</sup>.

[0007]As for the thickness of the catalyst filter of this invention, it is preferred that it is 0.5-2 mm, and it is 0.8-1.2 mm more preferably. Since the mechanical strength of a filter falls when thickness is smaller than 0.5 mm, it is not desirable, and when thickness is larger than 2 mm, pressure loss becomes large too much and is not preferred. 3.5-10 mm of an opening is preferred, and its 4-6 mm is still more preferred. If an opening is too small, it is easy to set the blockade by dust, and is not desirable. On the contrary, since a filtration area will become small if an opening is too large, the required amount of filters becomes large too much, and is not preferred. Furthermore by this invention, an average pore size can also form in the septum side of the entrance side of a catalyst filter the filter part which is 0.5-10 micrometers by carrying out the coat of the ceramics. Dust removing capacity can be improved maintaining low pressure loss by taking such a two-layer structure, and the mechanical strength of a catalyst filter can be increased. By providing a filter part, contact of a catalyst part and dust is controlled, degradation of the catalyst by the poisoning substance contained in dust becomes difficult to take place, and endurance improves. The construction material of the ceramics used for a filter part has desirable low thermal expansion ceramics, such as cordierite, mullite, silicon carbide, aluminum titanate, silicate, and titanium oxide. As for the average pore size of a filter part, 0.5-10 micrometers is preferred. When an average pore size is smaller than 0.5 micrometer, pressure loss becomes large and is not preferred, and when mean particle diameter is larger than 10 micrometers, since the dust-removing efficiency of about 0.1-micrometer microscopic particles falls, it is not desirable. As for the thickness of a filter part, it is preferred that it is 0.01-1 mm.

[0008]Especially as a method of manufacturing the catalyst filter of this invention, although not limited, the multiple oxide containing titanium oxide or titanium oxide is used as a raw material, and the method of performing calcination is simple after kneading and extrusion molding. In this case, it is preferred to carry out grain refining of the mean particle diameter of the compound oxide particles containing titanium oxide or titanium oxide to 1-500 micrometers. It is 5-200 micrometers more preferably. Since an average pore size becomes small and pressure loss becomes high, when mean particle diameter is less than 1 micrometer, when exceeding 500 micrometers undesirably, since an average pore size becomes large and dust-removing efficiency falls, it is not desirable. When adding catalytic activity ingredients, such as vanadium, tungsten, and molybdenum, it may add as a solution at the time of kneading, and impregnating support may be carried out after extrusion molding and calcination.

[0009]As for calcination temperature, 300 \*\* - 800 \*\* are preferred. It is for causing sintering with a remarkable catalyst, if calcination temperature becomes lacking in heat resistance at less than 300 \*\* in a catalyst filter and exceeds 800 \*\*. At the time of kneading and extrusion molding, various binding materials, glass fiber, and an ostomy agent may be used. as a binding material -- starch, methyl cellulose, and a titania -- sol and silica -- sol etc. can use graphite, phenol resin, polyurethane, etc. as an ostomy agent. To the compound oxide particles containing titanium oxide or titanium oxide in which grain refining of the mean particle diameter was carried out to 1-500 micrometers. The intensity of a catalyst filter improves remarkably by adding the cross linking agent which constructs a bridge in these particles, and calcinating in the range to the temperature which carries out a phase transition from the temperature in which a cross linking agent begins to carry out surface migration after kneading and extrusion molding. As a cross linking agent, talc, kaolin, perlite, montmorillonite, Cordierite, mullite, lithium aluminum, silicate, aluminum titanate, silicon carbide, alumina, a titania, zirconia, these mixtures, the precursors of each above-mentioned substance, or these mixtures are used. Cordierite or its precursor is preferred in respect of filter intensity and a moldability also in these. As for the

quantity, when adding these, it is preferred to use 90 or less % of the weight of catalyst filter weight. It is because the rate of a catalyst will decrease and sufficient catalyst performance will not be obtained, if it exceeds 90 % of the weight. As described above, when adding catalytic activity ingredients, such as vanadium, tungsten, and molybdenum, it may add as a solution at the time of kneading. Although impregnating support may be carried out after extrusion molding and calcination, it is more desirable to carry out impregnating support after extrusion molding and calcination, in order to prevent sintering of a catalytic activity ingredient, in using a cross linking agent with high phase transition temperature.

[0010]When performing flue gas treatment using the catalyst filter of this invention, 130–650 °C of treatment temperature is preferred, and its 180–450 °C is still more preferred. Since sintering of a catalyst component will arise undesirably if temperature is higher than 650 °C since the decomposition efficiency of an organic halogenated compound will fall, if temperature is lower than 130 °C, and catalytic activity falls, it is not desirable. As for the gas linear velocity to a catalyst filter side, the amount of 0.01–5 Nm/s is desirable, and the amount of its 0.05–2 Nm/s is more desirable. It is because pressure loss will become large if too large [ when gas linear velocity is small, dust-removing efficiency is bad, and ]. The catalyst filter of this invention can be used also for processing of carbon monoxide, processing of a volatile organic compound (VOC), and the processing that pours in ammonia from the upstream of a filter and removes nitrogen oxides by choosing an active ingredient suitably besides processing of organic halogenated compound content exhaust gas.

[0011]The catalyst filter of this invention can be reproduced with rinsing or heating, when it deteriorates by long-term use. The catalyst filter of this invention carries out decomposition removal of the gaseous dioxins on a catalyst, and since it can catch with a filter the dioxins contained in a solid state and dust, it has the advantage that a device becomes compact compared with the case where a dust collection device and a catalytic reaction apparatus are used. Conversely, if it says, compared with the case where it uses combining the usual dust collection device and the usual catalytic reaction apparatus by using the catalyst filter of this invention as a catalytic reaction apparatus, using the catalyst filter of this invention as a dust collection device, dioxins etc. are removable at high efficiency.

[0012]

[Example]Although an example explains this invention still in detail below, this invention is not limited to this. [Example 1] The Ti-Si multiple oxide granular material was prepared by the method described below. 700 l. of 10-% of the weight ammonia solutions — the snow textile 20 (the silica made from the Nissan chemicals — sol.) After adding and carrying out agitation mixing of 21.3 kg of the about 20 % of the weight-SiO<sub>2</sub> content, it was dropped gradually, agitating 340 l. of sulfuric acid solutions (125g [ l. ] /, sulfuric acid concentration of 550g/l. as TiO<sub>2</sub>) of titanyl sulfate. Filtration rinsing of the obtained gel was carried out after 3-hour neglect, and it dried at 150 °C continuously for 10 hours. Subsequently, it calcinated and ground at 550 °C and was considered as the granular material with a mean particle diameter of 80 micrometers. The presentation of the obtained Ti-Si multiple oxide granular material was TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=8.5:1.5 (mole ratio).

[0013]To 20 kg of this granular material, 1.4 kg of 2.0 kg of ammonium metavanadate, and Para ammonium molybdate 4 hydrates, 2.4 kg of oxalic acid and the drug solution in which 12 l. of water was made to dissolve 1.0 kg of monoethanolamine are added, After having added 1 kg of phenol resin, and 0.5 kg of starch furthermore, mixing and kneading by a kneader, it fabricated with the extrusion molding machine to honeycomb shape outside 150 mm square, 5.0 mm of openings, the thickness of 1.0 mm, and 500 mm in length. Subsequently, after drying at 120 °C, the kneaded material of the same catalyst component performed \*\*\*\*\* for both ends in the shape of a hound's-tooth check, and it dried at 120 °C again. It calcinated under a 5-hour air atmosphere at 450 °C, and the wall flow type catalyst filter was obtained. In this way, the presentation of the obtained catalyst filter was V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=7:5:78:10 (weight ratio).

The compressive strength of the average pore size of 20 micrometers and a passage direction

was 25 kgf/cm<sup>2</sup>.

[0014][Example 2] 20 kg of Ti-Si multiple oxide granular materials prepared in Example 1, and cross linking agent (750 g of talc) After having added 1 kg of phenol resin, and 1.0 kg of starch and about 13 l. of water to the mixture of 950 g of kaolin, and the alumina 300g, mixing and kneading by a kneader, it fabricated with the extrusion molding machine to honeycomb shape outside 150 mm square, 5.0 mm of openings, the thickness of 1.0 mm, and 500 mm in length. Subsequently, after drying at 200 \*\*, the kneaded material of the same ingredient performed \*\*\*\*\* of both ends, and it dried at 200 \*\* again. It calcinated under a 5-hour air atmosphere at 1360 \*\*, and the catalyst filter was obtained. it is impregnated and the mixed solution of the compound of vanadium and molybdenum is calcinated -- the wall flow type catalyst filter with the weight ratio of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>:cross linking agent =5:4:73:9.6:8.3 was obtained. The compressive strength of 22 micrometers and a passage direction of the average pore size of this catalyst filter was 80 kgf/cm<sup>2</sup>.

[0015][Example 3] Distribute 0.1 kg (solid oxide conversion) of gel after filtration rinsing obtained in 1 kg of thing which used as the granular material with a mean particle diameter of 8 micrometers the Ti-Si multiple oxide granular material stated to Example 1, and its preparation process in 20 l. of water, and it is considered as a slurry, It was made to sink into the entrance-side septum side of the catalyst filter prepared in Example 1 for 1 minute. The excessive slurry was removed, and it dried, and it ranked second and calcinated at 500 \*\*. Thus, the filter membrane of the Ti-Si multiple oxide about 0.1 mm thick was formed in the catalyst filter septum side. The pole diameter of the filter part was 1-2 micrometers.

[0016][Exhaust gas processing performance examination] The exhaust gas processing performance of the catalyst filter prepared in Examples 1-3 was measured using incinerator flue gas. The test condition is as follows. A result is shown in Table 1.

(Test condition)

the processing exhaust gas characteristic [ ] -- a part for gas linear velocity:0.13-m/to O<sub>2</sub>:10%, O:15% of H<sub>2</sub>, and a dust:40mg[/Nm]<sup>3</sup> gas temperature:265 \*\* filter surface -- space-

velocity:5800h<sup>-1</sup>[0017]

[Table 1]

触媒 フィルタ	位置	ダイオキシン類 (ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
実施例1の 触媒フィルタ	フィルタ入口	2. 6
	フィルタ出口	0. 0 1 以下
実施例2の 触媒フィルタ	フィルタ入口	2. 3
	フィルタ出口	0. 0 3
実施例3の 触媒フィルタ	フィルタ入口	2. 3
	フィルタ出口	0. 0 1 以下

[0018]

[Effect of the Invention]If the catalyst filter of this invention is used, decomposition removal of the gaseous dioxins can be carried out on a catalyst with a compact device, and the dioxins contained in a solid state and dust can be caught with a filter. Therefore, minute amount toxic substances, such as dioxins, and dust containing these are efficiently removable.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-224514

(P2002-224514A)

(43) 公開日 平成14年8月13日 (2002.8.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B 4 D 0 1 9
53/86		B 0 1 J 23/28	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/28	Z A B	35/04	3 0 1 E 4 G 0 6 9
35/04	3 0 1	B 0 1 D 53/36	G

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-25987(P2001-25987)

(22) 出願日 平成13年2月1日 (2001.2.1)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 久貝 潤一郎

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 三好 勝則

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒フィルタ

(57) 【要約】

【課題】 コンパクトな装置で、ダイオキシン類などの微量有害物質とこれらを含むダストをさらに効率よく除去しうる触媒フィルタを提供する。

【解決手段】 排ガスの除塵を行なうためのフィルタであって、かつ排ガスを処理する触媒活性成分で形成されていることを特徴とする触媒フィルタ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガスの除塵を行なうためのフィルタであって、かつ排ガスを処理する触媒活性成分で形成されていることを特徴とする触媒フィルタ。

【請求項2】 有機ハロゲン化合物除去用触媒としての触媒活性成分で形成されている、請求項1記載の触媒フィルタ。

【請求項3】 ウォールフロー型である、請求項1または2に記載の触媒フィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排ガスやダスト中に含まれるダイオキシン類などの微量有害物質を効率よく除去しうる触媒フィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】 ゴミ焼却炉、ボイラー、ディーゼルエンジン、ガスエンジン、各種産業廃棄物焼却炉から排出される一酸化炭素、揮発性有機化合物（VOC）、ダイオキシン類、窒素酸化物などの有害物質の処理には現在、触媒分解法や吸収法が用いられている。触媒分解法は排ガス処理に最も有効な技術のひとつであり、ガス状の有害物質を効率良く分解除去することができる。また排ガス中にはダストも含まれており、電気集塵機、サイクロン、セラミックフィルタ、バグフィルタなどの集塵装置を用いて除去されている。すなわち、現状では触媒反応装置と集塵装置を組み合わせたシステムによって排ガスの処理が行われている。例えばダイオキシン類を含む排ガスを処理する場合、ガス状のダイオキシン類以外に条件によっては一部固体状で存在するものや排ガス中のダストに付着するものもあり、これらは触媒では分解除去することができない。そのため、現状では触媒反応装置と集塵装置とを組み合わせ処理が行なわれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、集塵装置と触媒反応装置とを用いるのは装置が大がかりになるという欠点がある。したがって、本発明の課題は、コンパクトな装置で、ダイオキシン類などの微量有害物質とこれらを含むダストをさらに効率よく除去しうる触媒フィルタを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明の触媒フィルタは、排ガスの除塵を行なうためのフィルタであって、かつ排ガスを処理する触媒活性成分で形成されていることを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の触媒フィルタは、排ガスの除塵を行なうためのフィルタであって、かつ排ガスを処理する触媒活性成分で形成されていることを特徴とする。ここで、「フィルタが触媒活性成分で形成されている」とは、フィルタに触媒が担持されている場合のよう

に、フィルタとして機能する部分と触媒として機能する部分が別個に存在する場合を指すのではなく、フィルタそのものが触媒活性成分で形成されていて、フィルタとして機能する部分が同時に触媒としても機能する場合を言う。もちろん、本発明の触媒フィルタにさらに触媒を担持することを排除する意ではない。

【0006】 本発明の触媒フィルタの組成は、排ガス処理用触媒としての触媒活性成分であれば特に制限はない。本発明の触媒フィルタは、有機ハロゲン化合物除去用触媒としての触媒活性成分で形成されていることが好ましく、特に、V、W、Mo、Ti、Si、Pt、Pd、Mn、Cu、Crなどの金属またはその酸化物の中から選ばれる2種以上の元素を含むことが望ましい。本発明の触媒フィルタの形状としては、特に限定されず、ハニカム状、円筒状などの濾過面積が大きく、圧力損失の少ない形状が好ましい。本発明の触媒フィルタの構造としては、たとえば、ハニカム型触媒の両端が千鳥格子状に目封じされてなるウォールフロー型のものが挙げられる。触媒フィルタの平均細孔径は1～50  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均細孔径が1  $\mu\text{m}$ より小さい場合、圧力損失が高くなり好ましくなく、50  $\mu\text{m}$ より大きい場合、集塵効率が低くなるため好ましくない。触媒フィルタの流路方向の圧縮強度は、フィルタにかかる圧力損失や逆洗時の圧力に耐えうる必要があることから、5 kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。

【0007】 本発明の触媒フィルタの肉厚は0.5～2 mmであることが好ましく、より好ましくは0.8～1.2 mmである。肉厚が0.5 mmより小さい場合、フィルタの機械的強度が低下するため好ましくなく、肉厚が2 mmより大きい場合、圧力損失が大きくなりすぎて好ましくない。また、目開きは3.5～10 mmが好ましく、4～6 mmがさらに好ましい。目開きが小さすぎるとダストによる閉塞がおきやすく好ましくない。逆に、目開きが大きすぎると濾過面積が小さくなるため、必要なフィルタ量が大きくなりすぎて好ましくない。さらに本発明では、触媒フィルタの入口側の隔壁面にセラミックをコートすることによって平均細孔径が0.5～10  $\mu\text{m}$ のフィルタ部を形成することもできる。このような2層構造をとることによって低い圧力損失を維持したまま除塵性能を高め、触媒フィルタの機械的強度を増すことができる。また、フィルタ部を設けることにより、触媒部とダストの接触が抑制され、ダスト中に含まれる被毒物質による触媒の劣化が起りにくくなり、耐久性が向上する。フィルタ部に用いられるセラミックの材質はコーゼライト、ムライト、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、シリケート、酸化チタンなどの低熱膨張セラミックスが望ましい。フィルタ部の平均細孔径は0.5～10  $\mu\text{m}$ が好ましい。平均細孔径が0.5  $\mu\text{m}$ より小さい場合、圧力損失が大きくなり好ましくなく、平均粒子径が10  $\mu\text{m}$ より大きい場合、0.1  $\mu\text{m}$ 程度

の微細粒子の除塵効率が低下するので好ましくない。フィルタ部の厚さは0.01~1mmであることが好ましい。

【0008】本発明の触媒フィルタを製造する方法としては、特に限定されないが、酸化チタンまたは酸化チタンを含有する複合酸化物を原料として、混練、押出成形後、焼成を行う方法が簡便である。この場合に、酸化チタンまたは酸化チタンを含有する複合酸化物粒子の平均粒子径を1~500 $\mu$ mに粒度調整することが好ましい。より好ましくは5~200 $\mu$ mである。平均粒子径が1 $\mu$ m未満の場合、平均細孔径が小さくなって圧力損失が高くなるため好ましくなく、500 $\mu$ mを超える場合、平均細孔径が大きくなって除塵効率が低下するため好ましくない。バナジウム、タングステン、モリブデンなどの触媒活性成分を加える場合は混練時に溶液として添加してもよく、押出成形、焼成後に含浸担持してもよい。

【0009】焼成温度は300℃~800℃が好ましい。焼成温度が300℃未満では触媒フィルタが耐熱性に乏しくなり、800℃を超えると触媒が著しいシタリングを起こしてしまうためである。混練、押出成形時には各種結合剤、ガラス繊維、造孔剤を用いてもよい。結合剤としてはデンプン、メチルセルロース、チタニアゾル、シリカゾルなど、造孔剤としてはグラファイト、フェノール樹脂、ポリウレタンなどを用いることができる。また、平均粒子径が1~500 $\mu$ mに粒度調整された酸化チタンまたは酸化チタンを含有する複合酸化物粒子に、これら粒子どうしを架橋する架橋剤を添加し、混練、押出成形後、架橋剤が表面移動し始める温度から相転移する温度までの範囲で焼成を行うことによって、触媒フィルタの強度は著しく改善される。架橋剤としてはタルク、カオリン、バーライト、モンモリロナイト、コーゼライト、ムライト、リチウムアルミニウム、シリケート、チタン酸アルミニウム、炭化ケイ素、アルミナ、チタニア、ジルコニア、またはこれらの混合物、あるいは前述の各物質の前駆体またはこれらの混合物などが用いられる。これらの中でもコーゼライトまたはその前駆体が、フィルタ強度、成形性の点で好ましい。これらを添加する場合、その量は触媒フィルタ重量の90重量%以下とすることが好ましい。90重量%を超えると、触媒の割合が少なくなって十分な触媒性能が得られないからである。上記したようにバナジウム、タングステン、モリブデンなどの触媒活性成分を加える場合は混練時に溶液として添加してもよく、押出成形、焼成後に含浸担持してもよいが、相転移温度の高い架橋剤を用いる場合には触媒活性成分のシタリングを防ぐために押出成形、焼成後に含浸担持する方が好ましい。

【0010】本発明の触媒フィルタを用いて排ガス処理を行う場合、処理温度は130~650℃が好ましく、180~450℃がさらに好ましい。130℃より温度

が低いと、有機ハロゲン化合物の分解効率が低下するため好ましくなく、650℃より温度が高いと触媒成分のシタリングが生じ、触媒活性が低下するため好ましくない。触媒フィルタ面に対するガス線速は0.01~5Nm/分が好ましく、0.05~2Nm/分がより好ましい。ガス線速が小さいと除塵効率が悪く、大きすぎると圧力損失が大きくなるためである。本発明の触媒フィルタは有機ハロゲン化合物含有排ガスの処理以外にも、活性成分を適宜選択することにより、一酸化炭素の処理、揮発性有機化合物(VOC)の処理や、フィルタの上流側からアンモニアを注入して窒素酸化物を除去する処理にも用いることができる。

【0011】また本発明の触媒フィルタは、長期の使用により劣化した場合、水洗または加熱により再生できる。本発明の触媒フィルタは、ガス状のダイオキシン類を触媒上で分解除去し、固体状およびダスト中に含まれるダイオキシン類をフィルタで捕捉することができるので、集塵装置と触媒反応装置とを用いる場合と比べて装置がコンパクトになるという利点を有する。逆に言えば、集塵装置として本発明の触媒フィルタを用いるか、あるいは触媒反応装置として本発明の触媒フィルタを用いることで、通常集塵装置と通常の触媒反応装置とを組み合わせる場合と比べて、高い効率でダイオキシン類などの除去を行なうことができる。

【0012】

【実施例】以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】Ti-Si複合酸化物粉体を以下に述べる方法で調製した。10重量%アンモニア水700リットルにスノーテックス-20(日産化学製シリカゾル、約20重量%-SiO<sub>2</sub>含有)21.3kgを加え、攪拌混合した後、硫酸チタニルの硫酸溶液(TiO<sub>2</sub>として125g/リットル、硫酸濃度550g/リットル)340リットルを攪拌しながら徐々に滴下した。得られたゲルを3時間放置後、濾過水洗し、続いて150℃で10時間乾燥した。次いで550℃で焼成し、粉碎して平均粒子径80 $\mu$ mの粉体とした。得られたTi-Si複合酸化物粉体の組成はTiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=8.5:1.5(モル比)であった。

【0013】この粉体20kgにメタバナジン酸アンモニウム2.0kg、パラモリブデン酸アンモニウム四水和物1.4kg、シュウ酸2.4kg、モノエタノールアミン1.0kgを水12リットルに溶解させた薬液を加え、さらにフェノール樹脂1kgと澱粉0.5kgを加えて混合しニーダーで混練した後、押し出し成型機で外形150mm角、目開き5.0mm、肉厚1.0mm、長さ500mmのハニカム状に成形した。次いで120℃で乾燥した後、同じ触媒成分の混練物で両端を千鳥格子状に目封じを行い、再度120℃で乾燥した。450℃で5時間空気雰囲気下で焼成し、ウォールフロー



型の触媒フィルタを得た。こうして得られた触媒フィルタの組成は、 $V_2O_5 : MoO_3 : TiO_2 : SiO_2 = 7 : 5 : 78 : 10$  (重量比)であった。また平均細孔径は $20 \mu m$ 、流路方向の圧縮強度は $25 kgf/cm^2$ であった。

【0014】[実施例2] 実施例1で調製したTi-Si複合酸化物粉体 $20 kg$ と架橋剤(タルク $750 g$ 、カオリン $950 g$ 、アルミナ $300 g$ )の混合物にフェノール樹脂 $1 kg$ と澱粉 $1.0 kg$ と約 $13$ リットルの水を加えて混合しニーダーで混練りした後、押し出し成型機で外形 $150 mm$ 角、目開き $5.0 mm$ 、肉厚 $1.0 mm$ 、長さ $500 mm$ のハニカム状に成形した。次いで $200^\circ C$ で乾燥した後、同じ成分の混練物で両端の目封じを行い、再度 $200^\circ C$ で乾燥した。 $1360^\circ C$ で5時間空気雰囲気下で焼成し、触媒フィルタを得た。さらに、バナジウムとモリブデンの化合物の混合溶液を含浸、焼成し、 $V_2O_5 : MoO_3 : TiO_2 : SiO_2$  : 架橋剤 $= 5 : 4 : 73 : 9.6 : 8.3$ の重量比をもつウォールフロー型の触媒フィルタを得た。この触媒フィルタの平均細孔径は $22 \mu m$ 、流路方向の圧縮強度は $80 kgf/cm^2$ であった。

【0015】[実施例3] 実施例1に述べたTi-Si複合酸化物粉体を平均粒子径 $8 \mu m$ の粉体としたもの $1 kg$ およびその調製過程で得られる濾過水洗後のゲル $0.1 kg$ (固体酸化物換算)を $20$ リットルの水に分散してスラリーとし、実施例1で調製した触媒フィルタの入口側隔壁面に1分間染み込ませた。余剰のスラリーを除き、乾燥、次いで $500^\circ C$ で焼成した。このようにして触媒フィルタ隔壁面に厚さ約 $0.1 mm$ のTi-Si複合酸化物のフィルタ膜を形成した。また、フィルタ $\times 30$

\*部の細孔径は $1 \sim 2 \mu m$ であった。

【0016】[排ガス処理性能試験] 実施例1~3で調製した触媒フィルタの排ガス処理性能を焼却炉排ガスをを用いて測定した。試験条件は以下のとおりである。結果を表1に示す。

(試験条件)

処理排ガ斯特性  $O_2 : 10\%$ 、 $H_2O : 15\%$ 、ダスト： $40 mg/Nm^3$

ガス温度： $265^\circ C$

フィルタ面に対するガス線速： $0.13 m/分$

空間速度： $5800 h^{-1}$

【0017】

【表1】

触媒 フィルタ	位置	ダイオキシン類 (ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
実施例1の 触媒フィルタ	フィルタ入口	2.6
	フィルタ出口	0.01以下
実施例2の 触媒フィルタ	フィルタ入口	2.3
	フィルタ出口	0.03
実施例3の 触媒フィルタ	フィルタ入口	2.3
	フィルタ出口	0.01以下

【0018】

【発明の効果】本発明の触媒フィルタを用いると、コンパクトな装置で、ガス状のダイオキシン類を触媒上で分解除去し、固体状およびダスト中に含まれるダイオキシン類をフィルタで捕捉することができる。したがって、ダイオキシン類などの微量有害物質とこれらを含むダストを効率よく除去することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 正木 信之  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内  
(72)発明者 杉島 昇  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BA06 BB06 BC07  
CA01 CA03  
4D048 AA11 BA06X BA07X BA10Y  
BA23X BA26X BA42X BB02  
BB14 BB17 CC41 CD05  
4G069 AA03 AA11 BA02A BA02B  
BA04A BA04B BA20A BA20B  
BB02A BB06A BB06B BC31A  
BC54A BC54B BC58A BC59A  
BC59B BC60A BC62A BC71A  
BC75A CA11 CA19 EA06  
EA18 EA19 EA27 EB14Y  
EB15Y EC17Y